日　本　国　特　許　庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:　２０００年　５月１９日

出願番号
Application Number:　特願２０００－１４７４００

出願人
Applicant (s):　ティーディーケイ株式会社

２０００年１２月２２日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office　及川耕造

出証番号　出証特２０００－３１０５９８６

【書類名】　特許願
【整理番号】　01425
【提出日】　平成12年 5月19日
【あて先】　特許庁長官殿
【国際特許分類】　H01B 5/14
H01B 13/00
【発明者】
【住所又は居所】　東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ティーディーケイ株式会社内
【氏名】　飯島　忠良
【特許出願人】
【識別番号】　000003067
【氏名又は名称】　ティーディーケイ株式会社
【代表者】　澤部　肇
【代理人】
【識別番号】　100100561
【弁理士】
【氏名又は名称】　岡田　正広
【手数料の表示】
【予納台帳番号】　064002
【納付金額】　21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】　明細書　1
【物件名】　図面　1
【物件名】　要約書　1
【プルーフの要否】　要

【書類名】　明細書

【発明の名称】　透明導電膜及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項１】　支持体上に形成された導電性微粒子の圧縮層を含む透明導電膜であって、前記導電性微粒子の圧縮層には透明物質が含浸されている、透明導電膜。

【請求項２】　前記支持体が樹脂フィルムである、請求項１に記載の透明導電膜。

【請求項３】　支持体上に導電性微粒子の圧縮層を形成し、得られた導電性微粒子の圧縮層に透明物質を含浸させることを含む、透明導電膜の製造方法。

【請求項４】　前記導電性微粒子の圧縮層を、導電性微粒子を分散した液を支持体上に塗布、乾燥し、導電性微粒子含有層を形成し、その後、前記導電性微粒子含有層を圧縮することにより形成する、請求項３に記載の透明導電膜の製造方法。

【請求項５】　前記導電性微粒子含有層を、４４Ｎ／ｍｍ^2 以上の圧縮力で圧縮する、請求項４に記載の透明導電膜の製造方法。

【請求項６】　前記導電性微粒子含有層を、常温で圧縮する、請求項４又は５に記載の透明導電膜の製造方法。

【請求項７】　前記導電性微粒子を分散した液には樹脂が含まれていない、請求項４～６のうちのいずれか１項に記載の透明導電膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、透明導電膜及びその製造方法に関する。

透明導電膜は、エレクトロルミネッセンスパネル電極、エレクトロクロミック素子電極、液晶電極、透明面発熱体、タッチパネルのような透明電極として用いることができるほか、透明な電磁波遮蔽膜として用いることができる。

とりわけ、本発明の透明導電膜は、透明面発熱体やタッチパネルのように散乱

の少ないことが要求される用途に適する。

【０００２】

【従来の技術】

現在、透明導電膜は主にスパッタリング法によって製造されている。スパタッリング法は種々の方式があるが、例えば、真空中で直流または高周波放電で発生した不活性ガスイオンをターゲット表面に加速衝突させ、ターゲットを構成する原子を表面から叩き出し、基板表面に沈着させ膜を形成する方法である。

スパッタリング法は、ある程度大きな面積のものでも、表面電気抵抗の低い導電膜を形成できる点で優れている。しかし、装置が大掛かりで成膜速度が遅いという欠点がある。今後さらに導電膜の大面積化が進められると、さらに装置が大きくなる。このことは、技術的には制御の精度を高めなくてはならないなどの問題が発生し、別の観点では製造コストが大きくなるという問題が発生する。また、成膜速度の遅さを補うためにターゲット数を増やして速度を上げているが、これも装置を大きくする要因となっており問題である。

【０００３】

塗布法による透明導電膜の製造も試みられている。従来の塗布法では、導電性微粒子がバインダー溶液中に分散された導電性塗料を基板上に塗布して、乾燥し、硬化させ、導電膜を形成する。塗布法では、大面積の導電膜を容易に形成しやすく、装置が簡便で生産性が高く、スパッタリング法よりも低コストで導電膜を製造できるという長所がある。塗布法では、導電性微粒子同士が接触することにより電気経路を形成し導電性が発現される。しかしながら、従来の塗布法で作製された導電膜は接触が不十分で、得られる導電膜の電気抵抗値が高い（導電性に劣る）という欠点があり、その用途が限られてしまう。

【０００４】

従来の塗布法による透明導電膜の製造として、例えば、特開平９－１０９２５９号公報には、導電性粉末とバインダー樹脂とからなる塗料を転写用プラスチックフィルム上に塗布、乾燥し、導電層を形成する第１工程、導電層表面を平滑面に加圧（５～１００ｋｇ／ｃｍ^2）、加熱（７０～１８０℃）処理する第２工程、この導電層をプラスチックフィルムもしくはシート上に積層し、熱圧着させる

第３工程からなる製造方法が開示されている。

この方法では、バインダー樹脂を大量に用いている（無機質導電性粉末の場合には、バインダー１００重量部に対して、導電性粉末１００～５００重量部、有機質導電性粉末の場合には、バインダー１００重量部に対して、導電性粉末０．１～３０重量部）ため、電気抵抗値の低い透明導電膜は得られない。

【０００５】

例えば、特開平８－１９９０９６号公報には、錫ドープ酸化インジウム（ＩＴＯ）粉末、溶媒、カップリング剤、金属の有機酸塩もしくは無機酸塩からなる、バインダーを含まない導電膜形成用塗料をガラス板に塗布し、３００℃以上の温度で焼成する方法が開示されている。この方法では、バインダーを用いていないので、導電膜の電気抵抗値は低くなる。しかし、３００℃以上の温度での焼成工程を行う必要があるため、樹脂フィルムのような支持体上に導電膜を形成することは困難である。すなわち、樹脂フィルムは高温によって、溶融したり、炭化したり、燃焼してしまう。樹脂フィルムの種類によるが、例えばポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムでは１３０℃の温度が限界であろう。

【０００６】

特開平７－２３５２２０号公報には、ＩＴＯ等の導電性微粒子を含み、バインダーを含まない分散液をガラス基板上に塗布し、ゆっくりと乾燥し、得られたＩＴＯ膜上にシリカゾルからなるオーバーコート液を塗布し、次いで乾燥あるいは乾燥に続く焼成を行う方法が開示されている。同号公報によれば、シリカゾルからなるオーバーコート塗膜を乾燥させて硬化収縮させ、その際の硬化収縮応力によって、ＩＴＯ膜中のＩＴＯ微粒子同士を強固に接触させる。ＩＴＯ微粒子同士の接触が不十分であれば、導電膜の電気抵抗は高い。大きな硬化収縮応力を得るため、オーバーコート塗膜を１５０～１８０℃の高温で乾燥処理する必要がある。しかし、支持体が樹脂フィルムである場合には、このような高温により樹脂フィルムが変形してしまう。

また、同号公報によれば、シリカゾルからなるオーバーコートは、導電膜とガラス基板との結合にも寄与する。すなわち、シリカゾルからなるオーバーコートによって導電膜の強度が得られる。しかし、オーバーコート液の塗布、硬化収縮

を行わなければ、導電膜の電気抵抗が高い上に、膜の強度も低い。さらに、導電膜の光学特性を向上させ、表面抵抗を小さくするため、導電性微粒子の分散液をガラス基板上に塗布した後の乾燥をゆっくりと行う必要がある。シリカゾルからなるオーバーコート膜は、その膜厚が厚いとクラックが入ってしまう欠点がある。

【０００７】

塗布法以外のものとしては、特開平６－１３７８５号公報に、導電性物質（金属又は合金）粉体より構成された骨格構造の空隙の少なくとも一部、好ましくは空隙の全部に樹脂が充填された粉体圧縮層と、その下側の樹脂層とからなる導電性皮膜が開示されている。その製法について、板材に皮膜を形成する場合を例にとり説明する。同号公報によれば、まず、樹脂、粉体物質（金属又は合金）及び被処理部材である板材を皮膜形成媒体（直径数ｍｍのスチールボール）とともに容器内で振動又は攪拌すると、被処理部材表面に樹脂層が形成される。続いて、粉体物質がこの樹脂層の粘着力により樹脂層に捕捉・固定される。更に振動又は攪拌を受けている皮膜形成媒体が、振動又は攪拌を受けている粉体物質に打撃力を与え、粉体圧縮層が作られる。粉体圧縮層の固定効果を得るために、かなりの量の樹脂が必要とされる。また、製法は塗布法に比べ、煩雑である。

【０００８】

塗布法以外のものとしては、特開平９－１０７１９５号公報に、導電性短繊維をＰＶＣなどのフィルム上にふりかけて堆積させ、これを加圧処理して、導電性繊維－樹脂一体化層を形成する方法が開示されている。導電性短繊維とは、ポリエチレンテレフタレートなどの短繊維にニッケルメッキなどを被着処理したものである。加圧操作は、樹脂マトリックス層が熱可塑性を示す温度条件下で行うことが好ましく、１７５℃、２０ｋｇ／ｃｍ^2 という高温・低圧条件が開示されている。

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】

このような背景から、大面積の導電膜を容易に形成しやすく、装置が簡便で生産性が高く、低コストで導電膜を製造できるという塗布法の利点を生かしつつ、

電気抵抗値の低い透明導電膜が得られる方法の開発が望まれる。

【００１０】

そこで、本発明の目的は、塗布法による抵抗値が低く散乱の少ない透明導電膜を提供すること、及び塗布法にて、抵抗値が低く散乱の少ない膜が得られる透明導電膜の製造方法を提供することにある。さらには、高温の加熱操作を必要とせず膜を形成でき、均質で厚みむらのない膜が得られる透明導電膜の製造方法、膜の大面積化にも対応できる透明導電膜の製造方法を提供することにある。

【００１１】

【課題を解決するための手段】

従来、塗布法において、バインダー樹脂を大量に用いなければ導電膜を成膜できず、あるいは、バインダー樹脂を用いない場合には、導電性物質を高温で焼結させなければ導電膜が得られないと考えられていた。

ところが、本発明者は鋭意検討した結果、驚くべきことに、バインダーとしての役割を担わせるため樹脂を大量に用いることなく、かつ高温で焼成することもなく、圧縮によって機械的強度があり且つ抵抗値が低く散乱の少ない透明導電膜が得られることを見いだし、本発明に到達した。

【００１２】

本発明は、支持体上に形成された導電性微粒子の圧縮層を含む透明導電膜であって、前記導電性微粒子の圧縮層には透明物質が含浸されている透明導電膜である。前記透明導電膜において、前記支持体が樹脂フィルムであることが好ましい。

【００１３】

本発明は、支持体上に導電性微粒子の圧縮層を形成し、得られた導電性微粒子の圧縮層に透明物質を含浸させることを含む、透明導電膜の製造方法である。

前記方法において、前記導電性微粒子の圧縮層は、導電性微粒子を分散した液を支持体上に塗布、乾燥し、導電性微粒子含有層を形成し、その後、前記導電性微粒子含有層を圧縮することにより形成される。

前記方法において、前記導電性微粒子含有層を、４４Ｎ／ｍｍ^2 以上の圧縮力で圧縮することが好ましい。

前記方法において、前記導電性微粒子含有層を、常温で圧縮することが好ましい。

前記方法において、前記導電性微粒子を分散した液には樹脂が含まれていないことが好ましい。

【００１４】

【発明の実施の形態】

本発明において、導電性微粒子を分散した液を導電性塗料として用いる。導電性微粒子としては、導電膜の透明性を損なうものでなければ特に限定されることなく、無機質の導電性微粒子や有機質の導電性微粒子のいずれをも用いることができる。通常、無機質の導電性微粒子を用いると良い。

【００１５】

本発明において、透明とは可視光を透過することを意味する。光の散乱度合いについては、導電膜の用途により要求されるレベルが異なる。本発明では、一般に半透明といわれるような散乱のあるものも含まれる。しかしながら、透明物質を導電性微粒子の圧縮層に含浸させることにより、本発明の導電膜は光の散乱度合いが非常に軽減され透明性に優れる。

【００１６】

無機質の導電性微粒子としては、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化カドミウム等があり、アンチモンドープ酸化錫（ＡＴＯ）、フッ素ドープ酸化錫（ＦＴＯ）、錫ドープ酸化インジウム（ＩＴＯ）、アルミニウムドープ酸化亜鉛（ＡＺＯ）等の微粒子が好ましい。更にＩＴＯがより優れた導電性が得られる点で好ましい。あるいは、ＡＴＯ、ＩＴＯ等の無機材料を硫酸バリウム等の透明性を有する微粒子の表面にコーティングしたものを用いることもできる。これら微粒子の粒子径は、導電膜の用途に応じて必要とされる散乱の度合いにより異なり、また、粒子の形状により一概には言えないが、一般に１．０μｍ以下であり、０．１μｍ以下が好ましく、５ｎｍ～５０ｎｍがより好ましい。

【００１７】

導電性微粒子を分散する液体としては、樹脂が溶解するものであれば特に限定されることなく、既知の各種溶剤を使用することができる。例えば、溶剤として

、ヘキサン等の飽和炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド等のアミド類、エチレンクロライド、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素等を挙げることができる。これらのなかでも、極性を有する溶剤が好ましく、メタノール、エタノール等のアルコール類、ＮＭＰ等のアミド類が好適である。これら溶剤は、単独でも２種以上の混合したものでも使用することができる。また、導電性微粒子の分散性向上のために分散剤を用いても良い。

【００１８】

また、溶剤として、水も使用可能である。水を用いる場合には、支持体が親水性のものである必要がある。樹脂フィルムは通常疎水性であるため水をはじきやすく、均一な膜が得られにくい。支持体が樹脂フィルムの場合には、水にアルコールを混合するとか、あるいは支持体の表面を親水性にする必要がある。また、樹脂の溶解性も考慮した方がよい。

【００１９】

用いる溶剤の量は、特に制限されず、導電性微粒子の分散液が塗布に適した粘度を有するようにすればよい。例えば、導電性微粒子１００重量部に対して、液体１００～100,000 重量部程度である。導電性微粒子と液体の種類に応じて適宜選択するとよい。

【００２０】

導電性微粒子の液体中への分散は、公知の分散手法により行うとよい。例えば、サンドグラインダーミル法により分散する。分散に際しては、微粒子の凝集をほぐすために、ジルコニアビーズ等のメディアを用いることも好ましい。また、分散の際に、ゴミ等の不純物の混入が起こらないように注意する。

【００２１】

前記微粒子の分散液は、樹脂を含まないことが好ましい。すなわち、樹脂量＝

０であることが好ましい。導電膜においては、樹脂を用いなければ、樹脂によって導電性微粒子同士の接触が阻害されることがない。従って、導電性微粒子相互間の導電性が確保され、得られる導電膜の電気抵抗値が低い。導電性を損なわない程度の量であれば、樹脂を含むことも可能であるが、その量は、従来技術におけるバインダー樹脂としての使用量に比べると少ない。例えば、分散液中における樹脂の含有量の上限は、分散前の体積で表して、前記導電性微粒子の体積を１００としたとき、２５未満の体積の範囲内で用いられることが好ましく、２０未満の体積の範囲内で用いられることがより好ましい。従来技術においては、強い圧縮を行わないので、塗膜の機械的強度を得るためにバインダーを多く用いなければならなかった。バインダーとしての役割を果たす程度の量の樹脂を用いると、導電性微粒子同士の接触がバインダーにより阻害され、微粒子間の電子移動が阻害され導電性が低下する。

【００２２】

一方、樹脂には導電膜の散乱を少なくする作用がある。しかしながら、本発明においては、導電性微粒子の圧縮層を形成した後、透明物質を前記圧縮層に含浸させるので、導電膜の散乱が非常に軽減される。従って、前記微粒子の分散液中に樹脂を含ませる必要性に乏しい。

【００２３】

前記導電性微粒子の分散液には、導電性を低下させない範囲内で、各種の添加剤を配合してもよい。例えば、紫外線吸収剤、界面活性剤、分散剤等の添加剤である。

【００２４】

支持体としては、特に限定されることなく、樹脂フィルム、ガラス、セラミックス等の各種のものを用いることができる。しかしながら、ガラス、セラミックス等では、後工程の圧縮の際に割れる可能性が高いので、その点を考慮する必要がある。

【００２５】

従って、支持体として、圧縮工程の圧縮力を大きくしても割れることがない樹脂フィルムが好適である。樹脂フィルムは、次に述べるように、導電性微粒子層

の該フィルムへの密着性が良い点でも好ましく、また軽量化を求められている用途にも好適である。本発明では、高温での加圧工程や、焼成工程がないので、樹脂フィルムを支持体として用いることができる。

樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）等のポリエステルフィルム、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンフィルム、ポリカーボネートフィルム、アクリルフィルム、ノルボルネンフィルム（ＪＳＲ（株）製、アートンなど）等が挙げられる。

【００２６】

ＰＥＴフィルムのような樹脂フィルムでは、乾燥後の圧縮工程の際に、ＰＥＴフィルムに接している導電性微粒子の一部分がＰＥＴフィルムに埋め込まれるような感じとなり、導電性微粒子層がＰＥＴフィルムに良く密着される。ガラスなどの硬いものや、樹脂フィルムであってもフィルム表面が硬いものでは、導電性微粒子が埋め込まれないため微粒子層と支持体の密着性がとれない。その場合は、ガラス面や、硬いフィルム表面上に柔らかい樹脂層を予め形成しておき、導電性微粒子を塗布、乾燥、圧縮することが好ましい。圧縮後に、柔らかい樹脂層を熱や紫外線などで硬化させてもよい。柔らかい樹脂層は、導電性微粒子を分散した液に溶解しない方がよい。溶解すると毛管現象で、前記樹脂を含む溶液が導電性微粒子の周りにきてしまい、結果として、得られる導電膜の電気抵抗値が上昇する。

【００２７】

前記導電性微粒子の分散液を前記支持体上に塗布、乾燥し、導電性微粒子含有層を形成する。

前記支持体上への前記導電性微粒子の分散液の塗布は、特に限定されることなく、公知の方法により行うことができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョンノズル法、カーテン法、グラビアロール法、バーコート法、ディップ法、キスコート法、スクイズ法などの塗布法によって行うことができる。また、噴霧、吹き付けなどにより、支持体上へ分散液を付着させることも可能である。

【００２８】

乾燥温度は分散に用いた液体の種類によるが、１０～１５０℃程度が好ましい。１０℃未満では空気中の水分の結露が起こりやすく、１５０℃を越えると樹脂フィルム支持体が変形する。また、乾燥の際に、不純物が導電性微粒子の表面に付着しないように注意する。

【００２９】

塗布、乾燥後の導電性微粒子含有層の厚みは、次工程の圧縮条件や最終導電膜の用途にもよるが、０．１～１０μｍ程度とすればよい。

【００３０】

このように、導電性微粒子を液に分散させて塗布し、乾燥すると、均一な膜を作成しやすい。導電性微粒子の分散液を塗布して乾燥させると、分散液中に従来のようにバインダー樹脂が存在しなくても、微粒子は膜を形成する。バインダー樹脂が存在しなくても膜となる理由は必ずしも明確ではないが、乾燥させて液が少なくなってくると毛管力のため、微粒子が集まってくる。さらに微粒子であるということは比表面積が大きく凝集力も強いので、膜となるのではないかと考えている。しかし、この段階での膜の強度は弱い。また、導電膜としては抵抗値が高く、抵抗値のばらつきも大きい。

【００３１】

次に、形成された導電性微粒子含有層を圧縮し、導電性微粒子の圧縮層を得る。圧縮することにより、電気抵抗の低下と膜の強度を向上させる。すなわち、圧縮することで導電性微粒子相互間の接触点が増え接触面が増加する。このため、電気抵抗は下がり、塗膜強度が上がる。微粒子は元々凝集しやすい性質があるので圧縮することで強固な膜となる。

【００３２】

圧縮は４４Ｎ／ｍｍ^2 以上の圧縮力で行うことが好ましい。４４Ｎ／ｍｍ^2 未満の低圧であれば、導電性微粒子含有層を十分に圧縮することができず、導電性に優れた導電膜が得られにくい。１８０Ｎ／ｍｍ^2 以上の圧縮力がより好ましい。圧縮力が高いほど、より導電性に優れた膜が得られ、また、導電膜の強度が向上し、導電膜と支持体との密着性も強固となる。圧縮力を高くするほど装置の耐圧を上げなくてはならないので、一般には１０００Ｎ／ｍｍ^2 までの圧縮力が適

当である。

【００３３】

また、圧縮を常温（１５～４０℃）付近の温度で行うことが好ましい。加熱条件化で圧縮（ホットプレス）を行うと、圧縮圧力を強くすると樹脂フィルムが伸びてしまう可能性がある。常温付近の温度における圧縮操作は、本発明の利点の一つである。

【００３４】

圧縮は、特に限定されることなく、シートプレス、ロールプレス等により行うことができるが、ロールプレス機を用いて行うことが好ましい。ロールプレスは、ロールとロールの間に圧縮すべきフィルムを挟んで圧縮し、ロールを回転させる方法である。ロールプレスは均一に高圧がかけられ、また、ロールトゥーロールで生産できることから生産性が上がり好適である。

【００３５】

ロールプレス機のロール温度は常温が好ましい。加温した雰囲気やロールを加温した圧縮（ホットプレス）では、圧縮圧力を強くすると樹脂フィルムが伸びてしまうなどの不具合が生じる。加温下で樹脂フィルムが伸びないようにするため、圧縮圧力を弱くすると、塗膜の機械的強度が低下し、電気抵抗が上昇する。微粒子表面の水分の付着をできるだけ少なくしたいというような理由がある場合に、雰囲気の相対湿度を下げるために、加温した雰囲気としてもよいが、温度範囲はフィルムが容易に伸びてしまわない範囲内である。一般には樹脂フィルムのガラス転移温度（二次転移温度）以下の温度範囲となる。湿度の変動を考慮して、要求される湿度になる温度より少し高めの温度にすればよい。ロールプレス機で連続圧縮した場合に、発熱によりロール温度が上昇しないように温度調節することも好ましい。

【００３６】

なお、樹脂フィルムのガラス転移温度は、動的粘弾性を測定して求められ、主分散の力学的損失がピークとなる温度を指す。例えば、ＰＥＴフィルムについて見ると、そのガラス転移温度はおよそ１１０℃前後である。

【００３７】

ロールプレス機のロールは、強い圧力がかけられることから金属ロールが好適である。また、ロール表面が柔らいと、圧縮時に導電性微粒子がロールに転写することがあるので、ロール表面を硬質膜で処理することが好ましい。

【００３８】

このようにして、導電性微粒子の圧縮層が形成される。導電性微粒子圧縮層の膜厚は、用途にもよるが、０．１～１０μｍ程度とすればよい。また、１０μｍ程度の厚い圧縮層を得るために、導電性微粒子の分散液の塗布、乾燥、圧縮の一連の操作を繰り返し行っても良い。さらに、本発明において、支持体の両面に導電膜を形成することも勿論可能である。このようにして得られる導電性微粒子の圧縮層は、優れた導電性を示し、従来のような多量のバインダー樹脂を用いずに作成したにもかかわらず実用上十分な膜強度を有し、支持体との密着性にも優れる。

【００３９】

次に、得られた導電性微粒子の圧縮層に透明物質を含浸させる。

得られた導電性微粒子の圧縮層は、多孔質の膜なので光の散乱を生じることがある。前記圧縮層に透明物質を含浸させることにより、光の散乱を減らすことができる。導電性微粒子の分散液中に最初から透明物質を添加して、透明物質を含む圧縮層を形成する場合とは異なり、電気抵抗の低い導電性微粒子の圧縮層を形成した後に圧縮層の間隙に透明物質を含浸させるので、得られる導電膜の電気抵抗は低いままである。

【００４０】

本発明において、透明物質を含浸させるとは、多孔質の導電性微粒子の圧縮層の間隙に透明物質（あるいはその前駆体）を含む含浸液をしみ込ませ、その後適切な方法でしみ込ませた透明物質を固化させることである。あるいは、導電膜の用途によっては、含浸された液体がそのまま存在してもよい。

【００４１】

含浸させる透明物質として、特に限定されることなく、フッ素ポリマー、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、

ポリ塩化ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ＳＢＲ、ポリブタジエン、ポリエチレンオキシド、ポリエステル、ポリウレタン等の有機ポリマーが挙げられる。これらの有機ポリマーの前駆体（モノマー、オリゴマー）を含浸させ、含浸後に紫外線処理や熱処理を行うことによってこれらの有機ポリマーに変換してもよい。

【００４２】

含浸させる透明物質として、支持体樹脂フィルムに影響を及ぼさない程度の低温で成膜可能な無機物も使用可能である。例えば、過酸化チタン、過酸化タングステン等を用いることもできる。過酸化チタンを水に溶解した含浸液を圧縮層上に塗布し、水を乾燥し、低温（例えば１００℃程度まで）で熱処理して酸化チタンとする。ゾルーゲル法により、金属アルコキシドの溶液を塗布して、低温（例えば１００℃程度まで）で熱処理して金属酸化物としても良い。ポリシラザンを用いても良い。また、シリコーンオイルのような液体を含浸させてもよい。

含浸させる透明物質には、硬化収縮の性質は必要ではなく、幅広い透明物質から選択可能である。

【００４３】

含浸液は、透明物質又はその前駆体を適切な溶媒に溶解して得ることができる。この溶媒としては、特に限定されることなく、公知の各種液体を使用することができる。例えば、ヘキサン等の飽和炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド等のアミド類、エチレンクロライド、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、水等が挙げられる。含浸しやすいように、含浸液の粘度を調整することが好ましい。

【００４４】

また、透明物質又はその前駆体が、モノマーやオリゴマーのように液体のもの

であれば、溶媒に溶解することなく、透明物質又はその前駆体をそのまま含浸液として用いることも可能である。あるいは、含浸しやすいように、適切な溶媒で希釈して含浸液としてもよい。

【００４５】

含浸液には、各種の添加剤を配合してもよい。例えば、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、着色剤等の添加剤である。

【００４６】

透明物質の含浸は、導電性微粒子の圧縮層の表面に前記含浸液を塗布して、あるいは前記含浸液に圧縮層を浸漬する等の方法で行うことができる。圧縮層は多孔質なので、含浸液は毛管力により間隙に入り込む。

【００４７】

前記導電性微粒子の圧縮層上への前記含浸液の塗布は、特に限定されることなく、公知の方法により行うことができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョンノズル法、カーテン法、グラビアロール法、バーコート法、ディップ法、キスコート法、スクイズ法などの塗布法によって行うことができる。また、噴霧、吹き付けなどにより、前記圧縮層上へ含浸液を付着させ、しみ込ませることも可能である。

【００４８】

前記含浸液を前記圧縮層の間隙にしみ込ませた後、適切な方法でしみ込ませた透明物質を固化させる。例えば、含浸後に溶媒を乾燥し透明物質を固化させる方法、含浸後に溶剤を乾燥し、有機ポリマー及び／又はモノマー及び／又はオリゴマーを紫外線処理や熱処理して硬化させる方法、含浸後に金属過酸化物又は金属アルコキシドを１００℃程度までの温度で熱処理して金属酸化物とする方法などを適用すればよい。用いた透明物質に応じて、適切な方法を採用する。

【００４９】

前記導電性微粒子の圧縮層上への前記含浸液の塗布量は、導電膜の用途に応じて適宜選択される。例えば、導電膜の表面全体を電気的に接触可能な状態としたい場合には、前記圧縮層の間隙を満たす程度の塗布量とするとよい。前記圧縮層の間隙を満たす以上の塗布量として、含浸と同時に、前記圧縮層上へ透明物質の

保護層を形成してもよい。この場合、保護層の厚みは、一般には０．１μｍ～１００μｍ程度である。保護層の厚みによって、含浸液の塗布量を選択するとよい。

【００５０】

また、導電膜表面の所望の部分（通常は端部）に導通部を残しておきたい場合には、マスキング処理等により、前記保護層が形成されない部分を確保してもよい。あるいは、保護層形成後に、保護層の一部を除去してもよい。

【００５１】

このような透明物質の含浸によって、前記導電性微粒子の圧縮層表面の光の散乱が減少する。

【００５２】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

［実施例１］

１．ＩＴＯ微粒子の圧縮層の形成

一次粒径が１０～３０ｎｍのＩＴＯ微粒子（同和鉱業（株）製）１００重量部にエタノール３００重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗布液を５０μｍ厚のＰＥＴフィルム上に、バーコーターを用いて塗布し、５０℃の温風を送って乾燥した。得られたフィルムを、以降において、圧縮前ＩＴＯフィルム（Ａ）と称する。圧縮前のＩＴＯ含有層の厚みは１．７μｍであった。

【００５３】

まず、圧縮圧力の確認のための予備実験を行った。

一対の直径１４０ｍｍの金属ロール（ロール表面にハードクロムめっき処理が施されたもの）を備えるロールプレス機を用いて、ロールを回転させず且つ前記ロールの加熱を行わないで、室温（２３℃）にて前記圧縮前ＩＴＯフィルム（Ａ）を挟み圧縮した。この時、フィルム幅方向の単位長さ当たりの圧力は６６０Ｎ／ｍｍであった。次に、圧力を解放し、圧縮された部分のフィルム長手方向の長

さを調べたら１．９ｍｍであった。この結果から、単位面積当たりに３４７Ｎ／ｍｍ^2 の圧力で圧縮したことになる。

【００５４】

次に、予備実験に使用したものと同様の前記圧縮前ＩＴＯフィルム（Ａ）を金属ロール間に挟み前記条件で圧縮し、ロールを回転させ５ｍ／分の送り速度で圧縮した。このようにして、ＩＴＯ微粒子の圧縮層が形成されたＩＴＯフィルム（Ｂ）を得た。ＩＴＯ圧縮層の厚みは１．０μｍであった。

以下の実施例２及び３においても、同じＩＴＯフィルム（Ｂ）を用いて、透明物質の含浸を行った。

【００５５】

（含浸前の電気抵抗の測定）

ＩＴＯ圧縮層が形成されたフィルムを５０ｍｍ×５０ｍｍの大きさに切断した。対角の位置にある角の２点にテスターをあてて電気抵抗を測定したところ、４ｋΩであった。

（含浸前のヘイズの測定）

ヘイズメーター（ＴＣ－Ｈ３　ＤＰＫ型：東京電色製）を用いてヘイズを測定したところ、６％であった。

【００５６】

２．透明物質の含浸

（マスキングフィルムの作製）

１０μｍ厚のＰＥＴフィルムをロールプレス機に挟み、幅方向の単位長さ当たりの圧力を５０Ｎ／ｍｍとして、ロールを回転させ５ｍ／分の送り速度で圧縮した。この操作によりＰＥＴフィルムを帯電させた。図１に示すように、帯電したＰＥＴフィルムの幅方向のほぼ中央部に、幅方向（w_1）４０ｍｍ×長手方向（l_1）６０ｍｍの長方形の穴(1a)をあけた。以下で、これをマスキングフィルム(1)として用いた。

【００５７】

（透明物質の含浸）

含浸物質としてシリコーン樹脂を用いた。シリコーンワニス（ＴＳＲ－１４５

、東芝シリコーン（株）製、固形分濃度６０重量%）１００重量部に、エタノール５０重量部と硬化触媒（ＣＲ－１５、東芝シリコーン（株）製）１．５重量部を加えて含浸液を得た。

上記１．で得られたＩＴＯフィルム（Ｂ）のＩＴＯ圧縮層面に、上記帯電したＰＥＴフィルム(1) を付け、マスキングした。マスキングされたＩＴＯフィルム（Ｂ）に、前記の含浸液をバーコーターを用いて塗布し、マスキングフィルム(1) を取り除き、６０℃の温風を送って乾燥した。次に、１００℃、１時間の条件でシリコーン樹脂を硬化させた。図２に示すように、ＩＴＯ圧縮層(2) にシリコーン樹脂が含浸されると同時に、ＩＴＯ圧縮層(2) 上に４μｍ厚みの保護層(3) が形成された。

【００５８】

（含浸後の電気抵抗の測定）

含浸処理されたＩＴＯフィルムを、図２において破線で示すようにＩＴＯ圧縮層(2) 面が露出された両端部(2a)(2b)が含まれるように、幅方向（w_2）５０ｍｍ×長手方向（l_2）５０ｍｍの大きさに切断した。このようにして、図３に示すような本発明の透明導電膜サンプルを得た（図３において、支持体(4) ）。保護層(3) の形成されていない対角の位置にある角の２点にテスターをあてて電気抵抗を測定したところ、４ｋΩであった。

（含浸後のヘイズの測定）

含浸処理された部分(3) のヘイズを測定したところ、２%であった。

【００５９】

[実施例２]

含浸物質として実施例１のシリコーン樹脂を、アクリル樹脂に変更した。アクリル樹脂溶液（１０３Ｂ、大成化工（株）製、固形分濃度５０重量%）１００重量部に、トルエン８２重量部を加えて含浸液を得た。

実施例１で用いたのと同じＩＴＯフィルム（Ｂ）のＩＴＯ圧縮層面に、実施例１と同様にマスキングした。マスキングされたＩＴＯフィルムに、前記の含浸液をバーコーターを用いて塗布し、マスキングフィルムを取り除き、６０℃の温風を送って乾燥した。ＩＴＯ圧縮層にアクリル樹脂が含浸されると同時に、ＩＴＯ

圧縮層上に３．５μｍ厚みの保護層が形成された。

含浸処理されたＩＴＯフィルムの電気抵抗は４ｋΩであった。含浸処理された部分のヘイズは４％であった。

【００６０】

［実施例３］

含浸物質として実施例２のアクリル樹脂の種類を変更した。また、含浸操作でのマスキングフィルムを１５μｍ厚のＰＥＴフィルムに変更した。

アクリル樹脂溶液（１ＢＲ－３０５Ｂ、大成化工（株）製、固形分濃度３９．５重量％）１００重量部に、トルエン１００重量部を加えて含浸液を得た。

実施例１で用いたのと同じＩＴＯフィルム（Ｂ）のＩＴＯ圧縮層面に、実施例１と同様にして帯電させた１５μｍ厚のＰＥＴフィルムを付け、マスキングした。マスキングされたＩＴＯフィルムに、前記の含浸液をバーコーターを用いて塗布し、マスキングフィルムを取り除き、６０℃の温風を送って乾燥した。ＩＴＯ圧縮層にアクリル樹脂が含浸されると同時に、ＩＴＯ圧縮層上に２．５μｍ厚みの保護層が形成された。

含浸処理されたＩＴＯフィルムの電気抵抗は４ｋΩであった。含浸処理された部分のヘイズは４％であった。

【００６１】

［比較例１］

実施例１における圧縮前ＩＴＯフィルム（Ａ）を圧縮することなくそのまま、実施例１と同様にして、含浸処理した。ＩＴＯ層にシリコーン樹脂が含浸されると同時に、ＩＴＯ層上に３．０μｍ厚みの保護層が形成された。含浸処理されたＩＴＯフィルムの電気抵抗は２１０ｋΩであった。含浸処理された部分のヘイズは４％であった。

【００６２】

［比較例２］

実施例１における圧縮前ＩＴＯフィルム（Ａ）を圧縮することなくそのまま、実施例２と同様にして、含浸処理した。ＩＴＯ層にアクリル樹脂が含浸されると同時に、ＩＴＯ層上に３．０μｍ厚みの保護層が形成された。含浸処理されたＩ

ＴＯフィルムの電気抵抗は３４０ｋΩであった。含浸処理された部分のヘイズは７％であった。

【００６３】

［比較例３］

実施例１における圧縮前ＩＴＯフィルム（Ａ）を圧縮することなくそのまま、実施例３と同様にして、含浸処理した。ＩＴＯ圧縮層にアクリル樹脂が含浸されると同時に、ＩＴＯ層上に２．０μｍ厚みの保護層が形成された。含浸処理されたＩＴＯフィルムの電気抵抗は３４０ｋΩであった。含浸処理された部分のヘイズは７％であった。

【００６４】

［実施例４］

実施例３における圧縮前ＩＴＯフィルム（Ａ）のＩＴＯ含有層の厚みを２．６μｍに変更した以外は、実施例３と同様にして、ＩＴＯ圧縮層の厚み１．５μｍのＩＴＯフィルム（Ｃ）を得た。ＩＴＯフィルム（Ｃ）の電気抵抗は３ｋΩであった。ヘイズは７％であった。

【００６５】

実施例３と同様にして、ＩＴＯフィルム（Ｃ）を含浸処理した。ＩＴＯ圧縮層にアクリル樹脂が含浸されると同時に、ＩＴＯ層上に３．０μｍ厚みの保護層が形成された。含浸処理されたＩＴＯフィルムの電気抵抗は３ｋΩであった。含浸処理された部分のヘイズは５％であった。

【００６６】

【表１】

	圧縮	ＩＴＯ層厚（μｍ）	含浸物質	含浸前		含浸後	
				電気抵抗	ヘイズ	電気抵抗	ヘイズ
実施例１	有り	１．０	シリコーン樹脂	４ｋΩ	６％	４ｋΩ	２％
実施例２	有り	１．０	アクリル樹脂	４ｋΩ	６％	４ｋΩ	４％
実施例３	有り	１．０	アクリル樹脂	４ｋΩ	６％	４ｋΩ	４％
比較例１	無し	１．７	シリコーン樹脂	－	－	２１０ｋΩ	４％
比較例２	無し	１．７	アクリル樹脂	－	－	３４０ｋΩ	７％
比較例３	無し	１．７	アクリル樹脂	－	－	３４０ｋΩ	７％
実施例４	有り	１．５	アクリル樹脂	３ｋΩ	７％	３ｋΩ	５％

【００６７】

実施例１～４及び比較例１～３の結果を表１に示す。

実施例１～４の導電性フィルムはいずれも、電気抵抗値が低く、ヘイズも小さく優れていた。透明物質の含浸によって、電気抵抗値に悪影響を及ぼすことなく、ヘイズが改良されたことが分かる。実施例１でヘイズの改良度合いが大きかったのは、シリコーン樹脂にはシラノール基が存在し、ＩＴＯとの親和性が良くより緻密に含浸されたためと考えられる。

一方、比較例１～３では、圧縮操作を行っていないので、電気抵抗値が高く導電性フィルムとして不十分な性能であった。

【００６８】

【発明の効果】

本発明によれば、導電性塗料を支持体に塗布後、圧縮し、その後透明物質を含浸するという簡便な操作で透明導電膜が得られる。本発明による透明導電膜は、導電性に優れ、透明性にも非常に優れる。さらに、導電膜と支持体との密着性も強固であり、長期間使用することが可能である。

また、本発明の方法によれば、導電膜の大面積化にも対応でき、装置が簡便で生産性が高く、低コストで透明導電膜を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図１】　実施例で用いたマスキングフィルムの概略を示す平面図である。

【図２】　実施例で作製された本発明の透明導電膜の一例の概略を示す平面図である。

【図３】　実施例で作製された本発明の透明導電膜の一例の概略を示す斜視図である。

【符号の説明】

(1)　：マスキングフィルム

(1a)：マスキングフィルムの穴

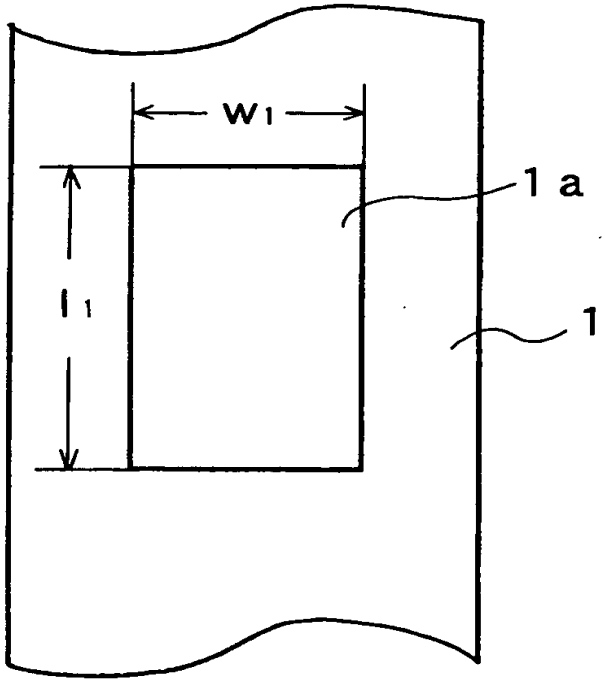
(2)　：導電性微粒子圧縮層

(3)　：保護層

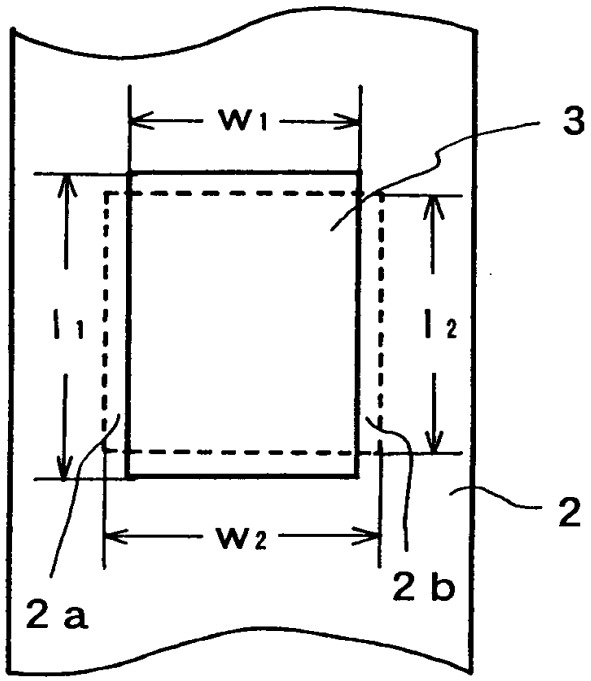
(4)　：支持体フィルム

【書類名】　　図面

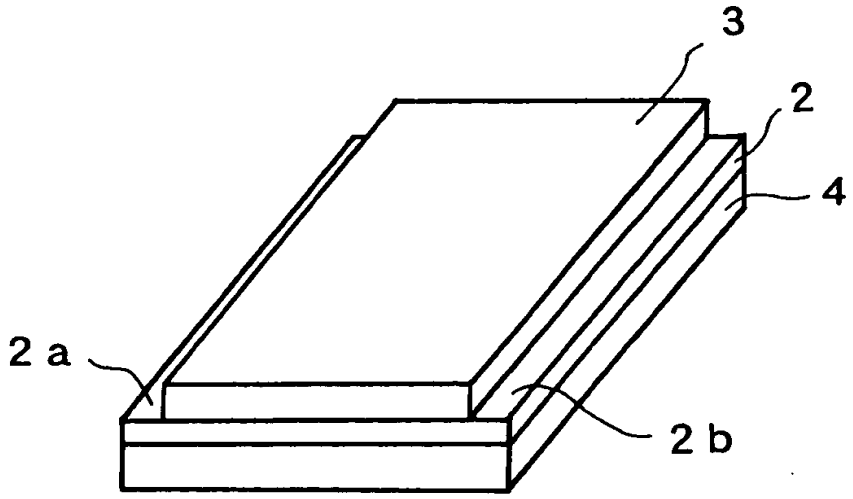
【図１】



【図２】



【図３】



出証特２０００－３１０５９８６

【書類名】　要約書

【要約】

【課題】　塗布法による抵抗値が低く散乱の少ない透明導電膜を提供すること、及び塗布法にて、抵抗値が低く散乱の少ない膜が得られる透明導電膜の製造方法を提供する。

【解決手段】　支持体４上に形成された導電性微粒子の圧縮層２を含む透明導電膜であって、前記導電性微粒子の圧縮層２には透明物質が含浸されている透明導電膜。前記透明物質からなる保護層３が形成されていてもよい。前記導電性微粒子の圧縮層２は、導電性微粒子を分散した液を支持体４上に塗布、乾燥し、導電性微粒子含有層を形成し、その後、前記導電性微粒子含有層を圧縮することにより形成することができる。

【選択図】　図３

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　〔０００００３０６７〕

１．変更年月日　　１９９０年　８月３０日
［変更理由］　新規登録
住　所　　東京都中央区日本橋１丁目１３番１号
氏　名　　ティーディーケイ株式会社